

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-004561

(43)Date of publication of application : 08.01.2004

(51)Int.Cl. G03F 7/039
C08F 32/02
C08G 61/08
G03F 7/004
H01L 21/027

(21)Application number : 2003-039501 (71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 18.02.2003 (72)Inventor : MIYA YOSHIKO
TOISHI KOJI
HASHIMOTO KAZUHIKO

(30)Priority

Priority number : 2002041245 Priority date : 19.02.2002 Priority country : JP
2002101002 03.04.2002 JP

(54) POSITIVE RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resist composition which has excellent transmittance to light of a wavelength below 170 nm and is particularly suitable for F2 excimer laser lithography.

SOLUTION: The positive resist composition containing a resin which itself is insoluble or hardly soluble in an aqueous alkaline solution and becomes soluble in the aqueous alkaline solution by the effect of an acid and an acid generating agent is characterized in that the halogen atom content in the resin is ≥ 40 wt%, that at least one constitutional unit constituting the resin has an alicyclic hydrocarbon skeleton, and that the constitutional unit having the alicyclic hydrocarbon skeleton has at least one group to make the resin soluble in the aqueous alkaline solution by the effect of the acid and at least one halogen atom therein.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.11.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

JP 2004 4561 A 2004. 1. 8

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-4561

(P2004-4561A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004. 1. 8)

(51) Int. Cl.⁷
G03F 7/039
C08F 32/02
C08G 61/08
G03F 7/004
H01L 21/027

F I
G03F 7/039 601
C08F 32/02
C08G 61/08
G03F 7/004 503A
H01L 21/30 502R

テーマコード(参考)

2H025

4J032

4J100

審査請求 未請求 請求項の数 24 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2003-39501 (P2003-39501)
(22) 出願日 平成15年2月18日 (2003. 2. 18)
(31) 優先権主張番号 特願2002-41245 (P2002-41245)
(32) 優先日 平成14年2月19日 (2002. 2. 19)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)
(31) 優先権主張番号 特願2002-101002 (P2002-101002)
(32) 優先日 平成14年4月3日 (2002. 4. 3)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000002093
住友化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(74) 代理人 100093285
弁理士 久保山 隆
(74) 代理人 100113000
弁理士 中山 亨
(74) 代理人 100119471
弁理士 横本 雅之
(72) 発明者 宮 芳子
大阪市此花区春日出中3丁目1番98号
住友化学工業株式会社内
(72) 発明者 戸石 好治
大阪市此花区春日出中3丁目1番98号
住友化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポジ型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】170 nm 以下の波長の光に対する透過率に優れ、特に F₂ エキシマレーザー リソグラフィに適したレジスト組成物を提供する。

【解決手段】それ自体はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂、及び酸発生剤を含有するポジ型レジスト組成物であって、該樹脂中の八口ケン原子含量が 40 重量 % 以上であり、該樹脂を構成する構造単位の少なくとも 1 個が、脂環式炭化水素骨格を有する構造単位であり、該脂環式炭化水素骨格を有する構造単位中に酸の作用で該樹脂をアルカリ水溶液に可溶とせしめる基を少なくとも 1 つ、及び八口ケン原子を少なくとも 1 つ有してなることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【選択図】なし

10

(2)

JP 2004 4561 A 2004. 1. 8

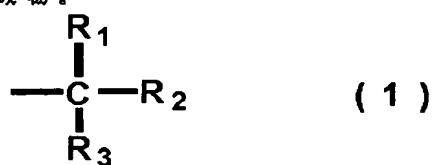
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

それ自体はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂、及び酸発生剤を含有するポジ型レジスト組成物であって、該樹脂中のハロゲン原子含量が40重量%以上であり、該樹脂を構成する構造単位の少なくとも1個が、脂環式炭化水素骨格を有する構造単位であり、該脂環式炭化水素骨格を有する構造単位中に酸の作用で該樹脂をアルカリ水溶液に可溶とせしめる基を少なくとも1つ、及びハロゲン原子を少なくとも1つ有してなることを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【請求項 2】

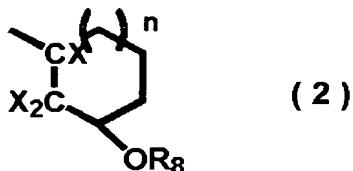
脂環式炭化水素骨格が下式(1)で示される骨格である請求項1記載のポジ型レジスト組成物。
10



(式中、R₂とR₃とは結合して隣接するCとともに脂環式炭化水素環を形成していることを表す。R₂、R₃及びCで形成する該脂環式炭化水素環は、酸の作用で樹脂をアルカリ水溶液に可溶とせしめる基を含む基の少なくとも1個と結合し、かつ少なくとも1個のハロゲン原子と結合してなる。R₁は、水素原子、ハロゲン原子又は脂肪族炭化水素基を表す。)
20

【請求項 3】

式(1)で示される脂環式炭化水素骨格が式(2)



(式中、Xはハロゲン原子を表し、R₈は水素または酸の存在下で解離する酸不安定基を表す。nは0~1の整数を示す。)
30

で示される脂環式炭化水素骨格である請求項2に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項 4】

式(2)で示される脂環式炭化水素骨格が、式(3)



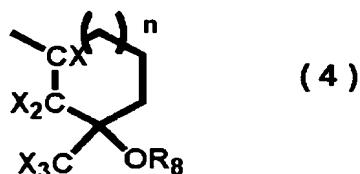
(式中、Cは脂環式炭化水素骨格を形成する炭素原子である。R₇は、少なくとも1つのハロゲン原子で置換されている炭素数1~6のアルキル基もしくは少なくとも1つのハロゲン原子で置換されている脂環式炭化水素基を示す。R₈は前記と同じ意味を表す)
40
で示される部分構造を含む脂環式炭化水素骨格である請求項3に記載のポジ型レジスト組成物

【請求項 5】

式(2)で示される脂環式炭化水素骨格が式(4)

(3)

JP 2004 4561 A 2004. 1. 8

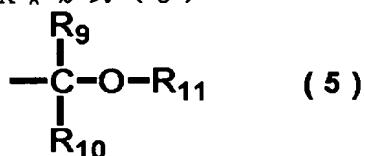


(式中、X、R₈及びnは前記と同じ意味を表す。)

で示される脂環式炭化水素骨格である請求項4に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項6】

R₈が式(5)



(式中、R⁹及びR¹⁰は、それぞれ独立に、炭素数1～14のアルキル基又は水素原子を表す。該アルキル基は、八ロケン原子、水酸基及び脂環式炭化水素基からなる群から選ばれた少なくとも1種の基を有しても良い。)

R₁₁は、炭素数1～14のアルキル基、脂環式炭化水素基、ラクトン環又は芳香族炭化水素基を表す。該アルキル基は、八ロケン原子、水酸基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基からなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基を有しても良く、該脂環式炭化水素基、ラクトン環及び芳香族炭化水素基は、それぞれ独立に、八ロケン原子、水酸基、アルキル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基を有しても良い。)

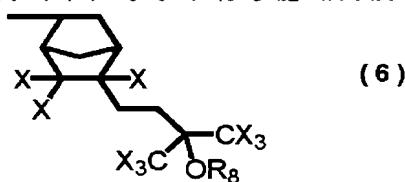
で示される基である請求項5に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項7】

式(5)におけるR⁹及びR¹⁰が水素原子であり、R¹¹がエチル基である請求項6に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項8】

式(1)で示される脂環式炭化水素骨格が式(6)



(式中、X及びR₈は前記と同じ意味を表す。)

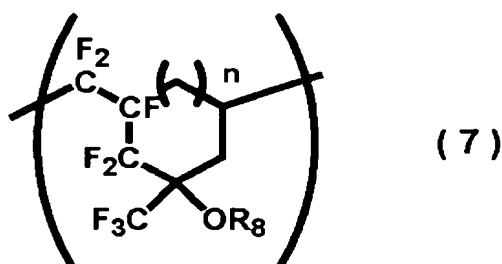
である請求項2に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項9】

ハロゲン原子がフッ素原子である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項10】

脂環式炭化水素骨格を有する構造単位が式(7)



10

20

30

40

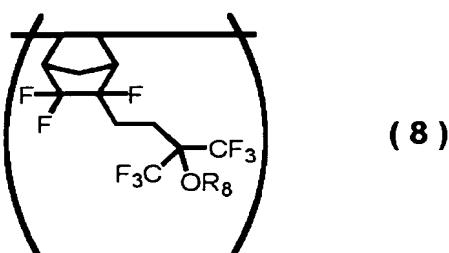
50

(4)

JP 2004 4561 A 2004. 1. 8

(式中、n 及び R_g は前記と同じ意味を表す。)
で示される構造単位である請求項 1 に記載のポジ型レジスト組成物。

【請參見下圖】



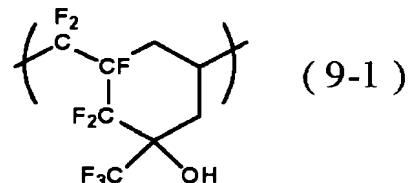
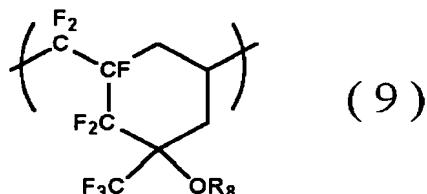
10

(式中、 R_s は前記と同じ意味を表す。)

で示される構造単位である請求項1に記載のボジ型レジスト組成物。

【請求項1-2】

樹脂が、下記式(9)で示される構造単位及び下記式(9-1)で示される構造単位からなる共重合体である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

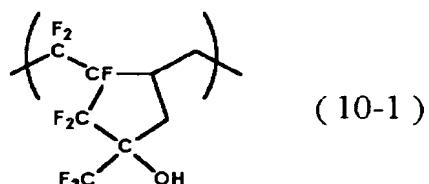
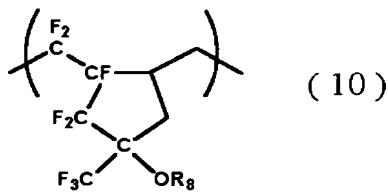


20

(式中、 R_s は前記と同じ意味を表す。)

【請求項 13】

樹脂が、下記式(10)で示される構造単位及び下記式(10-1)で示される構造単位からなる共重合体である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

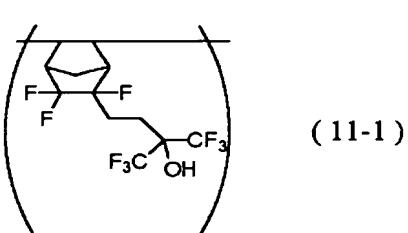
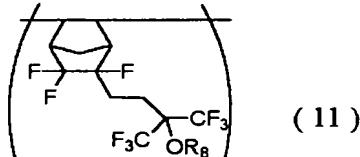


30

(式中、 R_8 は前記と同じ意味を表す。)

【請求項 1 4】

樹脂が、下記式(11)で示される構造単位及び下記式(11-1)で示される構造単位からなる共重合体である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。



40

(式中、 R_s は前記と同じ意味を表す。)

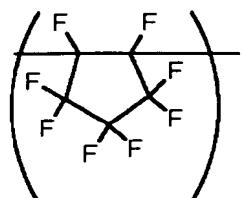
【請求項 15】

50

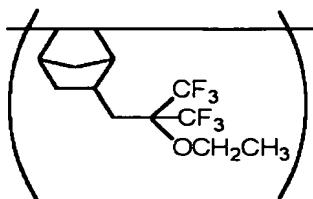
(5)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

樹脂が、下記式(12)で示される構造単位、下記式(13)で示される構造単位及び下記式(13-1)で示される構造単位からなる共重合体である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。



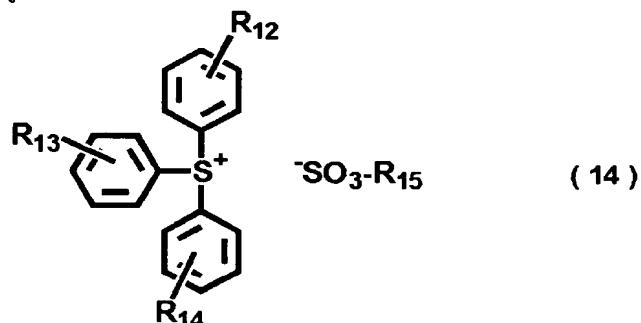
(12)



(13)

【請求項16】

一般式(14)で表される酸発生剤をさらに含む請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。



(14)

10

20

(式中、R₁₂、R₁₃及びR₁₄は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～14のアルキル基またはアルコキシ基を表す。該アルキル基は、ハロゲン原子、水酸基、脂環式炭化水素基、ラクトン基及び芳香族炭化水素基からなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基を有しても良く、該脂環式炭化水素基、ラクトン基及び芳香族炭化水素基は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、水酸基及びアルキル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基を有しても良い。

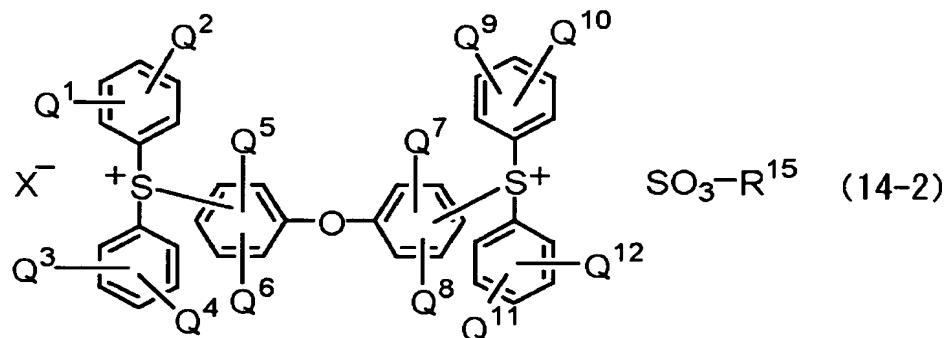
30

また、該アルコキシ基は、ハロゲン原子、水酸基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有しても良い。脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、水酸基及びアルキル基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有しても良い。

R₁₅は、ハロゲン原子で置換されても良いアルキル基または脂環式アルキル基を表す。)

【請求項17】

一般式(14-2)で表される酸発生剤をさらに含む請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

SO₃-R¹⁵ (14-2)

40

(式中、Q¹～Q¹²は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1～6の分岐しても

50

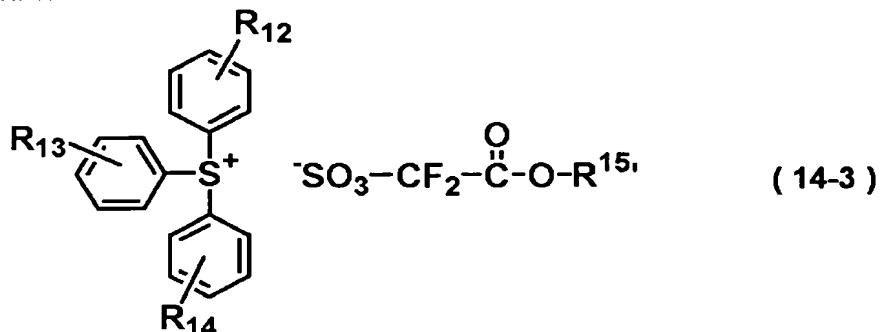
(6)

JP 2004 4561 A 2004. 1. 8

良いアルキル基又は炭素数1～6の分岐しても良いアルコキシ基を表す。R¹⁵は、前記の意味を表す。)

【請求項18】

一般式(14-3)で表される酸発生剤をさらに含む請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。



10

R₁₂、R₁₃及びR₁₄は、前記の意味を表す。R¹⁵はハロゲン原子で置換されても良い直鎖もしくは分岐アルキル基、置換されても良い脂環式アルキル基を表す。

【請求項19】

R₁₅がメチル基である請求項16に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項20】

R₁₅がトリフルオロメチル基である請求項16に記載のポジ型レジスト組成物。

20

【請求項21】

樹脂と酸発生剤の合計重量に対して、樹脂が80～99.9重量%、酸発生剤が20～0.1重量%である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項22】

さらに、塩基性化合物を含有してなる請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

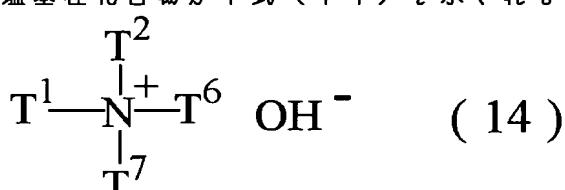
【請求項23】

樹脂100重量部に対して、塩基性化合物が0.001～1重量部の範囲である請求項20に記載の組成物。

【請求項24】

塩基性化合物が下式(14)で示される化合物である請求項20に記載の組成物。

30



式中、T¹、T²及びT⁷は、それぞれ独立に、アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表す。該アルキル基、シクロアルキル基又はアリール基中の水素原子の少なくとも1個は、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数1～6のアルコキシ基で置換されてもよい。該アミノ基中の水素原子は、炭素数1～4のアルキル基で置換されてもよい。

40

T⁶は、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。該アルキル基又はシクロアルキル基中の水素原子の少なくとも1個は、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基または炭素数1～6のアルコキシ基で置換されてもよい。該アミノ基中の水素原子は、炭素数1～4のアルキル基で置換されてもよい。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、化学增幅型ポジ型レジスト組成物に関する。

50

(7)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

【0002】

【従来の技術】

半導体の微細加工には通常、レジスト組成物を用いたリソグラフィプロセスが採用されており、リソグラフィにおいては、レイリー (Rayleigh) の回折限界の式で表されるように、原理的には露光波長が短いほど解像度を上げることが可能である。半導体の製造に用いられるリソグラフィ用露光光源は、波長 436 nm の H 線、波長 365 nm の i 線、波長 248 nm の KrF エキシマレーザー、波長 193 nm の ArF エキシマレーザーと年々短波長になってきており、さらに次世代の露光光源として波長 157 nm の F₂ エキシマレーザーが有望視されている。KrF エキシマレーザー露光や ArF エキシマレーザー露光用には、露光により発生する酸の触媒作用を利用したいわゆる化学增幅型レジストが、感度に優れることから多く用いられている。そして F₂ エキシマレーザー露光用にも、感度の点で化学增幅型レジストが使われる可能性が高い。10

【0003】

しかしながら、従来の KrF エキシマレーザー露光や ArF エキシマレーザー露光用のレジストに用いられている樹脂は、170 nm 以下の波長の光、例えば、波長 157 nm の F₂ エキシマレーザーに対して、充分な透過率を示さなかった。透過率が低いと、プロファイル、コントラスト、感度などの諸性能に悪影響を及ぼす。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、170 nm 以下の波長の光に対する透過率に優れ、特に F₂ エキシマレーザーリソグラフィに適したレジスト組成物を提供することにある。20

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、レジスト組成物を構成する樹脂として、特定の骨格を有する構造単位を含む樹脂を用いることにより、157 nm の F₂ エキシマレーザーの波長における透過率を改良し、感度・解像度など性能のバランスの良いレジストを作成できることを見出し、本発明を完成了。30

【0006】

すなわち本発明は、それ自体はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂、及び酸発生剤を含有するポジ型レジスト組成物であって、該樹脂中の八口ケン原子含量が 40 重量 % 以上であり、該樹脂を構成する構造単位の少なくとも 1 個が、脂環式炭化水素骨格を有する構造単位であり、該脂環式炭化水素骨格を有する構造単位中に酸の作用で該樹脂をアルカリ水溶液に可溶とせしめる基を少なくとも 1 つ、及び八口ケン原子を少なくとも 1 つ有してなることを特徴とするポジ型レジスト組成物（以下、本レジスト組成物と記す。）に係るものである。80

【0007】

【発明の実施の形態】

本レジスト組成物は、それ自体はアルカリ水溶液に不溶又は難溶であるが、酸の作用でアルカリ水溶液に可溶となる樹脂、及び酸発生剤を含有する。

本レジスト組成物は、該樹脂中の八口ケン原子含量が 40 重量 % 以上であり、該樹脂を構成する構造単位の少なくとも 1 個が脂環式炭化水素骨格を有する構造単位であり、該脂環式炭化水素骨格を有する構造単位中に酸の作用で該樹脂をアルカリ水溶液に可溶とせしめる基を少なくとも 1 つ有し、かつ該脂環式炭化水素骨格を有する構造単位中に少なくとも 1 個の八口ケン原子を有している。40

本発明において骨格とは、分子の基本的な骨組みを意味し、特に明示された部分を除き、構造式から水素原子、可能な置換基等を取り除いた後の骨組みを表すものである。従って特に水素原子または置換基が特定されている場合には、その水素原子、置換基等で特定された以外の部分については骨組みを示すものである。脂環式炭化水素骨格としては、シクロアルカン骨格等が含まれる。また、本発明において用いる脂環式炭化水素環は、脂環式炭化水素骨格と同義である。50

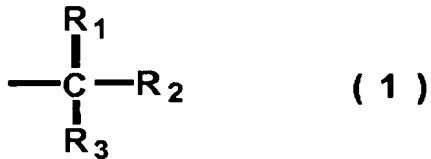
(8)

JP 2004 4561 A 2004. 1. 8

また、本願明細書において記載する式中、結合手の一端が他の原子または基等と結合していることが明示されていない場合においては、該結合手が記載した式の末端部であることを表し、該結合手は他の骨格、基、構造単位と結合していることを意味する。

【0008】

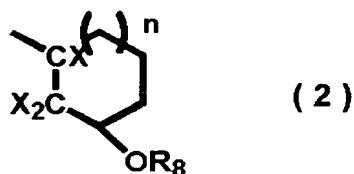
該脂環式炭化水素骨格として、下式(1)で示される骨格が挙げられる。



(式中、R₂とR₃とは結合して隣接するCとともに脂環式炭化水素環を形成していることを表す。R₂、R₃及びCで形成する該脂環式炭化水素環は、酸の作用で樹脂をアルカリ水溶液に可溶とせしめる基を含む基の少なくとも1個と結合し、かつ少なくとも1個のハロゲン原子と結合してなる。R₁は、水素原子、ハロゲン原子又は脂肪族炭化水素基を表す。)

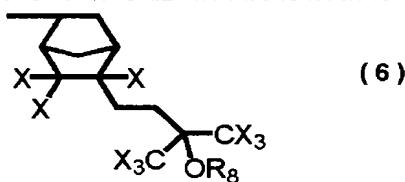
R₂、R₃及びCで形成する脂環式炭化水素環としてはシクロヘキサン環、シクロヘキサン環等を挙げることができる。ハロゲン原子としてはフッ素原子が好ましい。酸の作用で樹脂をアルカリ水溶液に可溶とせしめる基を含む基としては後述する-O-R₈基、ハロゲン原子で置換されても良いアルコキシアルキル基、ハロゲン原子で置換されても良いアルコキシアルコキシアルキル基等を挙げることができる。

式(1)で示される脂環式炭化水素骨格の具体例としては、式(2)



(式中、Xはハロゲン原子を表し、R₈は酸の存在下で解離する酸不安定基を表す。nは0または1を表す。)

で示される脂環式炭化水素骨格、式(6)



(式中、X及びR₈は前記と同じ意味を表す。)

で示される脂環式炭化水素骨格等を挙げることができます。

【0009】

さらに、該脂環式炭化水素骨格として、下式(3)で示されるで示される部分構造を含む骨格が挙げられる。



(式中、Cは脂環式炭化水素骨格を形成する炭素原子である。R₇は、少なくとも1つのハロゲン原子で置換されている炭素数1～6のアルキル基もしくは少なくとも1つのハロゲン原子で置換されている脂環式炭化水素基を示す。R₈は前記と同じ意味を表す)

少なくとも1つのハロゲン原子で置換されている炭素数1～6のアルキル基として、例え

10

20

30

40

50

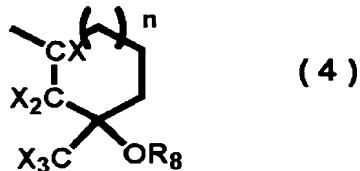
(9)

JP 2004 4561 A 2004. 1. 8

は、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2. 2. 2-トリフルオロエチル基、バーフルオロエチル基、-C(CF₃)₃基などを挙げることができる。該アルキル基は、直鎖状又は分岐状のいずれでもよい。

また、少なくとも1つのハロゲン原子で置換されている脂環式炭化水素基として、バーフルオロシクロヘキシル基、バーフルオロシクロヘキシル基などを挙げることができる。

該脂環式炭化水素骨格として、式(3)で示される部分構造を含む骨格の具体例としては、例えば式(4)



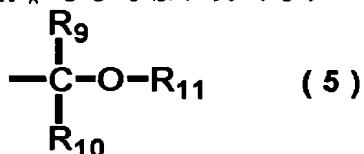
10

(式中、X、R₈及びnは前記と同じ意味を表す。)

で示される脂環式炭化水素骨格を挙げることができる。

【0010】

R₈としては、式(5)



20

(式中、R₉及びR₁₀は、それぞれ独立に、炭素数1～14のアルキル基又は水素原子を表す。該アルキル基は、ハロゲン原子及び脂環式炭化水素基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を有しても良い。

R₁₁は、炭素数1～14のアルキル基、脂環式炭化水素基、ラクトン環又は芳香族炭化水素基を表す。該アルキル基は、ハロゲン原子、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基からなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基を有しても良い。R₁₁における脂環式炭化水素基、ラクトン環及び芳香族炭化水素基は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、及びアルキル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基を有しても良い。) 30
で示される基を挙げることができる。

【0011】

該酸の存在下で解離する酸不安定基として、具体的には、1-エトキシエチル基、1-(2-メチルプロポキシ)エチル基、1-(2-メトキシエトキシ)エチル基、1-(2-アセトキシエトキシ)エチル基、1-[2-(1-アダマンチルオキシ)エトキシ]エチル基、1-[2-(1-アダマンタンカルボニルオキシ)エトキシ]エチル基、アダマンチルオキシメチル基、ビシクロヘキシルオキシメチル基、アダマンチルメトキシメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ビバロイルオキシメチル基、メトキシエトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ジ(トリフルオロメチル)メトキシメチル基などのアセタール型の基が挙げられる。

40

【0012】

特に、容易に購入し、合成できることから、メトキシメチル基、エトキシメチル基などのアセタール型の基を用いることが好ましい。

該酸の存在下で解離する酸不安定基が、水素原子に置換され、アルカリ可溶性基になる。該酸の存在下で解離する酸不安定基(R₈)は、公知の保護基導入反応を施すことによって、又はこのような基を有する不飽和化合物を一つのモノマーとする重合を行うことによって、樹脂中に容易に導入することができる。

【0013】

上式(3)においては、R₇がトリフルオロメチル基であることが、157nmに代表される真空紫外光の透過率が高くなるため好ましい。

50

(10)

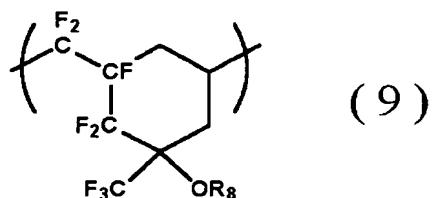
JP 2004 4561 A 2004.1.8

【0014】

式(1)で示される脂環式炭化水素骨格からなる基としては、例えば、八口ケン原子、または酸の作用で樹脂をアルカリ水溶液に可溶とせしめる基を含む基と結合する以外は骨格を形成する炭素原子が水素原子と結合した脂環式炭化水素基を挙げることができ、また炭素原子と結合する水素原子の少なくとも1個が(八口)アルキル基で置換された脂環式炭化水素基を挙げることができる。

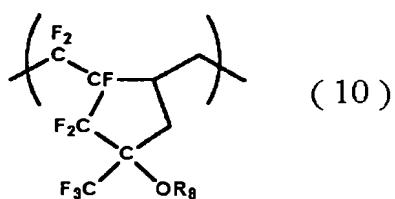
式(I)で示される脂環式炭化水素骨格を有する構造単位としては、例えば、以下の式(9)、式(10)、式(11)等で表されるものなどが挙げられる。

【0015】



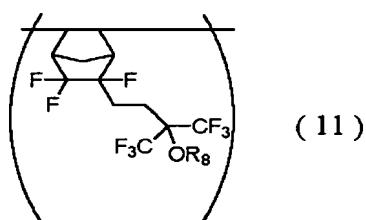
10

【0016】



20

【0017】



30

【0018】

本発明で用いる樹脂は、公知の重合反応により重合することにより得ることができます。すなわち、溶媒の存在下もしくは非存在下で、上記構造単位を誘導し得る单量体と開始剤を混合し、適温ですることにより重合することができます。系によっては触媒を混合しても良い。得られた重合体は、適当な溶媒中に沈殿させることにより精製することができます。

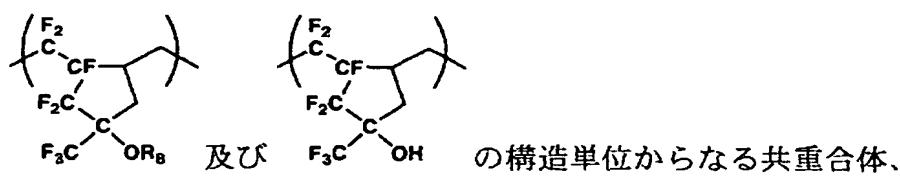
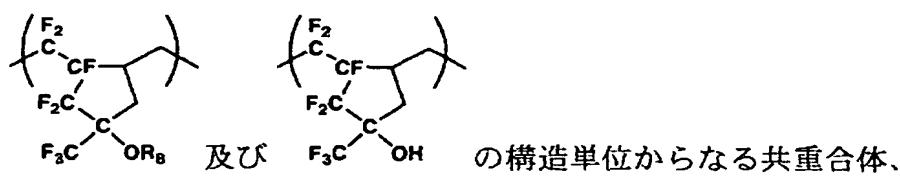
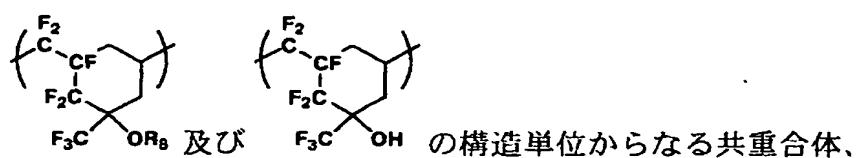
【0019】

また、本レジスト組成物における樹脂は、脂環式炭化水素骨格を有し、酸の作用で該樹脂をアルカリ水溶液に可溶とせしめる基を少なくとも1つ有し、かつ少なくとも1個の八口ケン原子を有してなる構造単位のみから実質的になる樹脂であってもよいが、通常は該構造単位と、酸の作用で該樹脂をアルカリ水溶液に可溶とせしめる基を有していない、つまり酸の作用が無くとも該樹脂をアルカリ水溶液に可溶とせしめる基を有する以外は該構造単位と同じ構造単位(具体的には例えば前記式(9)、(10)および(11)において-OR₈基が-OH基に置き換わった構造単位)との共重合体が用いられる。具体的には、

40

(11)

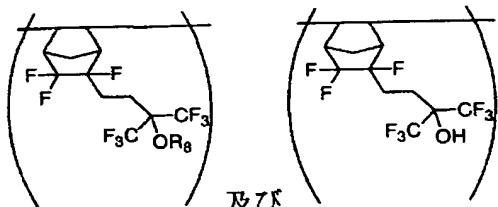
JP 2004 4561 A 2004.1.8



【 0 0 2 0 】

(12)

JP 2004 4561 A 2004. 1. 8

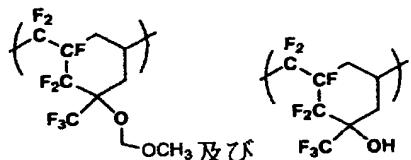


及び の構造単位からなる共重合体、これらの

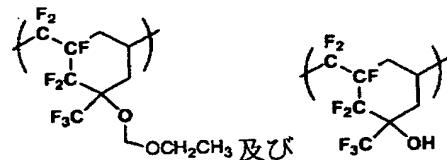
共重合体の混合物等を挙げることができる。

より具体的な樹脂の例としては、

10



及び の構造単位からなる共重合体、



及び の構造単位からなる共重合体、

20

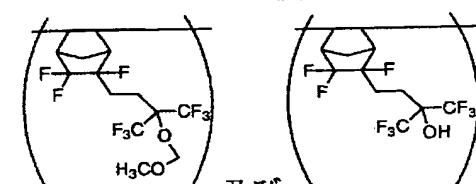


及び の構造単位からなる共重合体、

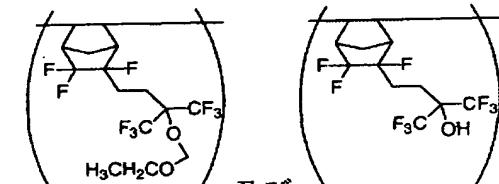


及び の構造単位からなる共重合体、

30



及び の構造単位からなる共重合体、



及び の構造単位からなる共重合体、

40

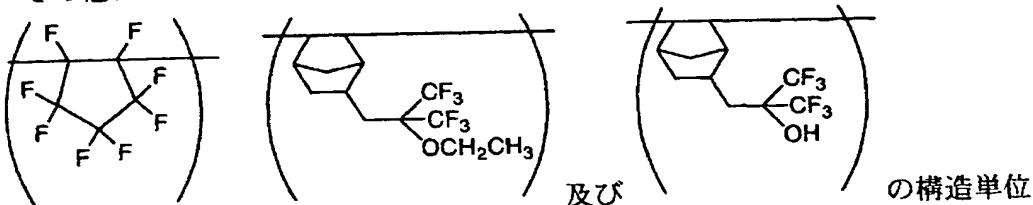
これらの共重合体の混合物等を挙げることができる。

【0021】

(18)

JP 2004 4561 A 2004. 1. 8

その他、



からなる共重合体を挙げることもできる。

10

【0022】

本発明で用いる樹脂は、樹脂中に八口ケン原子を40重量%以上含有する。また、バターニング露光用の放射線の種類や酸の作用により解裂する基の種類などによっても変動するが、一般には、脂環式炭化水素骨格を有し、酸の作用で該樹脂をアルカリ水溶液に可溶となる基を少なくとも1つ有し、かつ少なくとも1個の八口ケン原子を有してなる構造単位を15~50モル%含有することが好ましい。

【0023】

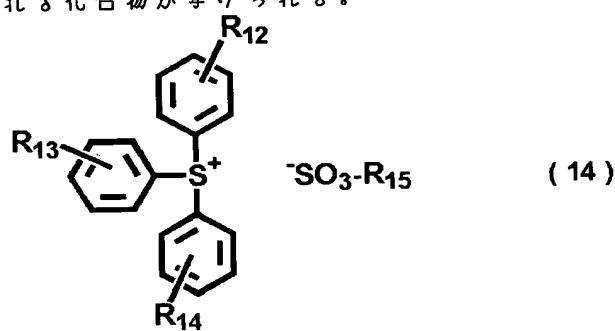
本発明において使用される酸発生剤は、酸発生剤自体に、又は酸発生剤を含むレジスト組成物に、光や電子線などの放射線を作用させることにより、酸発生剤が分解して酸を発生するものであれば特に限定されるものではない。

20

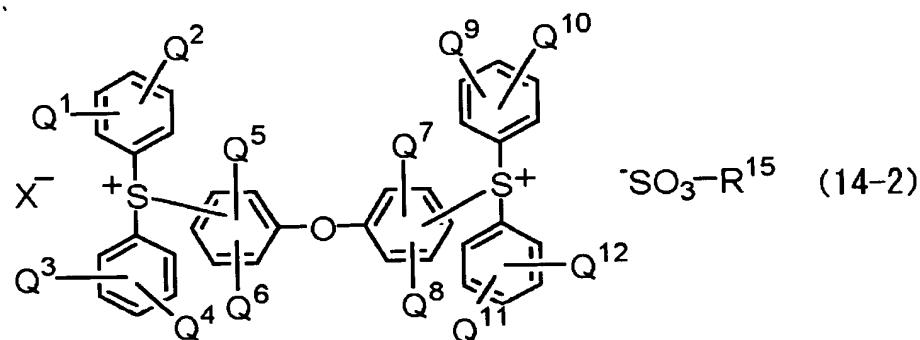
該酸発生剤から発生する酸が前記樹脂に作用して、その樹脂中に存在する酸の作用で解裂する基を解裂させる。

該酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物、有機八口ケン化合物、スルホン化合物、スルホネート化合物などが挙げられる。

該スルホネート化合物として、一般式(14)、(14-2)または(14-3)で表される化合物が挙げられる。



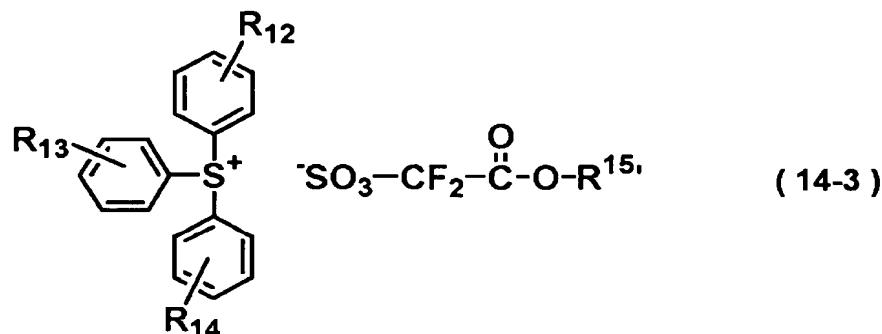
30



40

(14)

JP 2004 4561 A 2004.1.8



(式中、R₁₂、R₁₃及びR₁₄は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、水酸基、炭素数1～14のアルキル基またはアルコキシ基を表す。該アルキル基は、ハロゲン原子、水酸基、脂環式炭化水素基、ラクトン基及び芳香族炭化水素基からなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基を有しても良く、該脂環式炭化水素基、ラクトン基及び芳香族炭化水素基は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、水酸基及びアルキル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基を有しても良い。

また、該アルコキシ基は、ハロゲン原子、水酸基、脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基から選ばれる少なくとも1種の置換基を有しても良い。脂環式炭化水素基及び芳香族炭化水素基は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、水酸基及びアルキル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の置換基を有しても良い。

R¹⁵、R^{15'}はハロゲン原子で置換されても良い直鎖もしくは分岐アルキル基、置換されても良い脂環式アルキル基を表す。また、式中、Q¹～Q¹⁵は、互いに独立に、水素、水酸基、炭素数1～6の分岐しても良いアルキル基又は炭素数1～6の分岐しても良いアルコキシ基を表す。)

【0024】

本発明における酸発生剤として、具体的には、次のような化合物を挙げることができる。

ジフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、

4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、

4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、

ビス(4-tert-アブチルフェニル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、

ビス(4-tert-アブチルフェニル)ヨードニウム パーフルオロブタンスルホネート、

、

ビス(4-tert-アブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、

ビス(4-tert-アブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、

ビス(4-tert-アブチルフェニル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、

、

ビス(4-セーブチルフェニル)ヨードニウム カンファースルホネート、

【0025】

トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、

トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、

トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

トリフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホネート、

トリフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、

トリ(4-メチルフェニル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

トリ(4-メチルフェニル)スルホニウム パーフルオロブタンスルホネート、

トリ(4-メチルフェニル)スルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、

4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、

4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

P-トリルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、

P-トリルジフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホネート、

10

20

30

40

50

(15)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

- P-トリルジフェニルスルホニウム パーフルオロオクタンスルホネート、
 2. 4. 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、
 4-テオトセアブチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、
 4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、
 4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、
 1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム ヘキサフルオロアンチモネート、
 1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム トリフルオロメタンスルホネート、
 4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、 10
 4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、
 シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、
 シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム パーフルオロブタンスルホネート、
 シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム パーフルオロオクタансルホネート、
 【0026】
 2-メチル-4. 6-ビス(トリクロロメチル)-1. 3. 5-トリアジン、 20
 2. 4. 6-トリス(トリクロロメチル)-1. 3. 5-トリアジン、
 2-フェニル-4. 6-ビス(トリクロロメチル)-1. 3. 5-トリアジン、
 2-(4-クロロフェニル)-4. 6-ビス(トリクロロメチル)-1. 3. 5-トリアジン、
 2-(4-メトキシフェニル)-4. 6-ビス(トリクロロメチル)-1. 3. 5-トリアジン、
 2-(4-メトキシ-1-ナフチル)-4. 6-ビス(トリクロロメチル)-1. 3. 5-トリアジン、
 2-(ペンゾ[d][1. 3]ジオキソラン-5-イル)-4. 6-ビス(トリクロロメチル)-1. 3. 5-トリアジン、 80
 2-(4-メトキシスチリル)-4. 6-ビス(トリクロロメチル)-1. 3. 5-トリアジン、
 2-(3. 4. 5-トリメトキシスチリル)-4. 6-ビス(トリクロロメチル)-1. 3. 5-トリアジン、
 2-(3. 4-ジメトキシスチリル)-4. 6-ビス(トリクロロメチル)-1. 3. 5-トリアジン、
 2-(2. 4-ジメトキシスチリル)-4. 6-ビス(トリクロロメチル)-1. 3. 5-トリアジン、 40
 2-(2-メトキシスチリル)-4. 6-ビス(トリクロロメチル)-1. 3. 5-トリアジン、
 2-(4-ブロトキシスチリル)-4. 6-ビス(トリクロロメチル)-1. 3. 5-トリアジン、
 2-(4-ベンチルオキシスチリル)-4. 6-ビス(トリクロロメチル)-1. 3. 5-トリアジン、
 【0027】
 1-ペンゾイル-1-フェニルメチル P-トルエンスルホネート(通称ペンゾイントシレート)、
 2-ペンゾイル-2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル P-トルエンスルホネート(通称α-メチロールペンゾイントシレート)、
 1. 2. 3-ベンゼントリイル トリスメタンスルホネート、 50

(16)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

2. 6-ジニトロベンジル ピートルエンスルホネート、

2-ニトロベンジル ピートルエンスルホネート、

4-ニトロベンジル ピートルエンスルホネート、

【0028】

ジフェニル ジスルホン、

ジ-ピートリル ジスルホン、

ピス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、

ピス(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、

ピス(ピートリルスルホニル)ジアゾメタン、

ピス(4-テクトナーアルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、

10

ピス(2,4-キシリルスルホニル)ジアゾメタン、

ピス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、

(ベンゾイル)(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、

【0029】

N-(フェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、

N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、

N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、

N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキ

シイミド、

20

N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフトルイミド、

N-(10-カンファースルスルホニルオキシ)ナフトルイミドなど。

【0030】

(オキシジ-4,1-フェニレン)ピスジフェニルスルホニウム ピス(メタンスルホナート)、

(オキシジ-4,1-フェニレン)ピスジフェニルスルホニウム ピス(ペンゼンスルホナート)、

(オキシジ-4,1-フェニレン)ピスジフェニルスルホニウム ピス(ピートルエンスルホナート)、

(オキシジ-4,1-フェニレン)ピスジフェニルスルホニウム ピス(カンファースルホナート)、

30

(オキシジ-4,1-フェニレン)ピスジフェニルスルホニウム ピス(トリイソプロピルベンゼンスルホナート)、

(オキシジ-4,1-フェニレン)ピスジフェニルスルホニウム ピス(ペンタフルオロベンゼンスルホナート)、

(オキシジ-4,1-フェニレン)ピスジフェニルスルホニウム ピス(トリフルオロメタンスルホナート)、

(オキシジ-4,1-フェニレン)ピスジフェニルスルホニウム ピス(バーフルオロブタンスルホナート)、

(オキシジ-4,1-フェニレン)ピスジフェニルスルホニウム ピス(バーフルオロオクタンスルホナート)、

40

(オキシジ-4,1-フェニレン)ピスジフェニルスルホニウム ピス{トリフルオロー-

N-[トリフルオロメチル]スルホニル]メタンスルホンアミダート}、

(オキシジ-4,1-フェニレン)ピスジフェニルスルホニウム ピス{バーフルオロー-

N-[バーフルオロエチル]スルホニル]-1-エタンスルホンアミダート}、

(オキシジ-4,1-フェニレン)ピスジフェニルスルホニウム ピス{バーフルオロー-

N-[バーフルオロプロピル]スルホニル]-1-アブタンスルホンアミダート}、

(オキシジ-4,1-フェニレン)ピスジフェニルスルホニウム ピス{トリフルオロー-

N-[バーフルオロプロピル]スルホニル]メタンスルホンアミダート}、

(オキシジ-4,1-フェニレン)ピスジフェニルスルホニウム ピス{テトラフルオロ

ボレート}、

50

(17)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

(オキシジー-4、1-フェニレン)ビス(フェニルスルホニウム)ビス(ヘキサフルオロアルセナート)、

(オキシジー-4、1-フェニレン)ビス(フェニルスルホニウム)ビス(ヘキサフルオロアンチモナート)、

(オキシジー-4、1-フェニレン)ビス(フェニルスルホニウム)ビス(ヘキサフルオロホスファート)

【0081】

(オキシジー-4、1-フェニレン)ビス[(4-テクトナツブチルフェニル)スルホニウム]ビス(トリフルオロメタンスルホナート)、

(オキシジー-4、1-フェニレン)ビス[(4-テクトナツブチルフェニル)スルホニウム] 10
ビス(バーフルオロブタンスルホナート)、

(オキシジー-4、1-フェニレン)ビス[(P-トリル)スルホニウム]ビス(トリフルオロメタンスルホナート)、

など。

【0082】

トリフェニルスルホニウム (アダマンタン-1-イルメチル) オキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート など

【0083】

また、本発明のポジ型レジスト組成物には、塩基性化合物をクエンチャーとして添加してもよく、該塩基性化合物としては、アミン類などの塩基性含窒素有機化合物などが挙げられる。

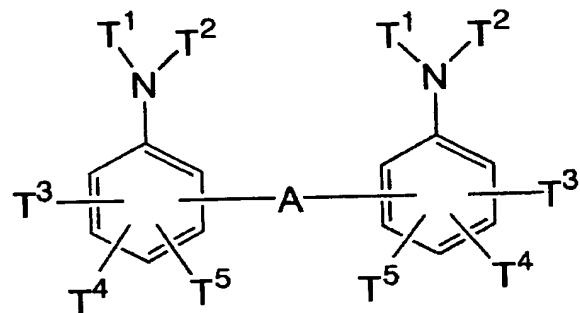
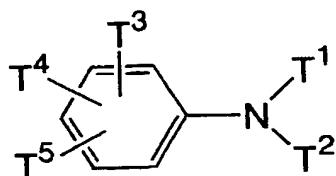
該塩基性化合物をクエンチャーとして添加することにより、露光後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良できるので、該塩基性化合物を配合することが好ましい。

該塩基性化合物の具体例としては、以下の各式で表される化合物が挙げられる。

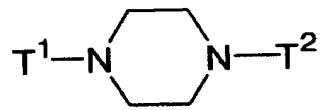
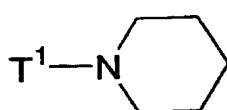
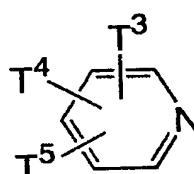
【0084】

(18)

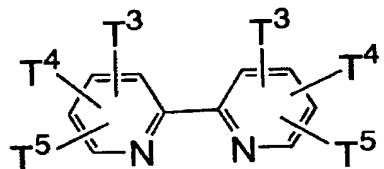
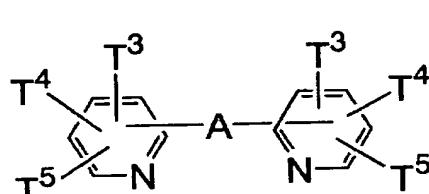
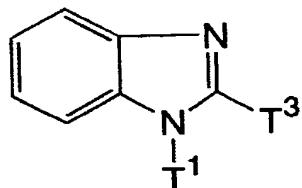
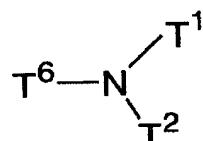
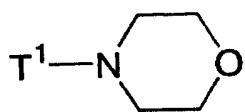
JP 2004 4561 A 2004. 1. 8



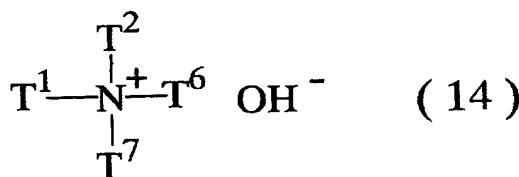
10



20



30



40

(14)

【0035】

式中、T¹、T²及びT⁷は、それぞれ独立に、水素、アルキル、シクロアルキル又はアリールを表す。該アルキル、シクロアルキル又はアリール上の水素原子の少なくとも1個リールを表す。該アルキル、シクロアルキル又はアリール上の水素原子の少なくとも1個は、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数1～6のアルコキシ基で置換されてもよい。該アミノ基上の水素原子の少なくとも1個は、炭素数1～4のアルキル基でいてもよい。該アミノ基上の水素原子の少なくとも1個は、炭素数1～4のアルキル基でいてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましく、該アリールは、炭素数6～10程度が好ましい。

T³、T⁴及びT⁵は、それぞれ独立に、水素、アルキル、シクロアルキル、アリール又 50

(19)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

はアルコキシを表す。該アルキル、シクロアルキル、アリール、又はアルコキシ上の水素原子の少なくとも1個は、それぞれ独立に、水酸基、アミノ基、又は炭素数1～6のアルコキシ基、で置換されていてもよい。該アミノ基上の水素原子の少なくとも1個は、炭素数1～4のアルキル基で置換されていてもよい。また、該アルキルは、炭素数1～6程度が好ましく、該シクロアルキルは、炭素数5～10程度が好ましく、該アリールは、炭素数6～10程度が好ましく、該アルコキシは、炭素数1～6程度が好ましい。

数6～10程度が好ましく、該アルキル基は好ましい。

しく、該シクロアルキルは、炭素数5-7程度が適当である。但し、式(14)で示される化合物においては、 T^1 、 T^2 、 T^8 及び T^7 のいずれも水素原子ではない。

Aは、アルキレン、カルボニル、イミノ、スルフィド又はジスルフィドを表す。該アルキ

レフは、炭素数2～6程度のものしか、また、 T^1 ～ T^7 において、直鎖構造と分岐構造の両方をとり得るものについては、そのいずれでもよい。

【 0 0 3 6 】

このような化合物として、具体的には、ヘキシリアルアミン、ヘプチルアミン、オクナリノニン、ノニルアミン、デシルアミン、アニリン、2-、3-又は4-メチルアニリン、4-エン、ヘキサメチレンジアミン、4、4'-ジアミノ-1、2-ジフェニルエタン、4、4'-ジアミノ-3、8'-ジメチルジフェニルメタン、4、4'-ジアミノ-3、3'-ジエチルジフェニルメタン、ジプロピルアミン、ジベンチルアミン、ジヘキシリアルアミン、ジヘキシリアルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、N-メチルアミノヘキシリアルアミン、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリアノリシン、ビペリジン、ジフェニルアミン、トリエチルアミン、トリヘキシリアルアミン、トリヘブロピルアミン、トリエチルアミン、トリベンチルアミン、トリヘキシリアルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、メチルジプロピルアミン、メチルジベンチルアミン、メチルジヘキシリアルアミン、メチルジシクロヘキシリアルアミン、メチルジヘキシリアルアミン、メチルジオクチルアミン、メチルジノニルアミン、メアミン、メチルジヘキシリアルアミン、エチルジベンチルアミン、エチルジヘキシリアルアミン、エチルジデシルアミン、エチルジプロピルアミン、エチルジベンチルアミン、エチルジヘキシリアルアミン、エチルジヘキシリアルアミン、エチルジオクチルアミン、エチルジノニルアミン、エチルジテシルアミン、エチルジヘキシリアルアミン、トリイソアロビルアミン、N、N-ジメチルアニリン、2-トキシエチルアミン、トリイソアロバノールアミン、N、N-ジメチルアニリン、2-トキシエチルアミン、トリイソアロバノールアミン、イミダゾール、ビリジン、4-メチルビリジン、4-メチルイミダゾール、ビビリジン、2、2'-ジビリジルアミン、ジ-2-ビリジルケトン、1、2-ジ(2-ビリジル)エタン、1、2-ジ(4-ビリジル)エタン、1、3-ジ(4-ビリジル)アロパン、1、2-ビス(2-ビリジル)エチレン、1、2-ビス(4-ビリジル)エチレン、1、2-ビス(4-ビリジルオキシ)エタン、4、4'-ジビリジルエチレン、4、4'-ジビリジルジスルフィド、1、2-ビス(4-ビリジル)エチレン、2、2'-ジビコリルアミン、3、3'-ジビコリルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトライソアロビルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ- α -ヘキシリルアンモニウムヒドロキシド、テトラ- α -モニウムヒドロキシド、フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクチルアンモニウムヒドロキシド、及びコリンなどを挙げることができる。

[0 0 3 7]

これらには、特開平11-52575号公報に開示されているような、ビペリシン骨格を有するヒンダードアミン化合物をクエンチャーとすることができる。

[0038]

(20)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

特に前記式(14)で表される構造の化合物をケンチャーとして用いると、解像度向上の点で好みしい。

具体的には、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラヘキシルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラオクチルアンモニウムハイドロオキサイド、フェニルトリメチルアンモニウムハイドロオキサイドなどが、3-トリフルオロメチルフェニルトリメチルアンモニウムハイドロオキサイドなどが挙げられる。

【0039】

本発明のレジスト組成物は、樹脂と酸発生剤の合計重量に対して、樹脂を80～99.9重量%、そして酸発生剤を20～0.1重量%の範囲で含有することが好みしい。
また、ケンチャーとしての塩基性化合物を用いる場合は、同じくレジスト組成物の全固形分量を基準に、0.001～0.1重量%の範囲で含有することが好みしい。
この組成物は、また必要に応じて、増感剤、溶解抑制剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を本発明の効果を損なわない範囲で含有することもできる。

【0040】

本レジスト組成物は、通常、含有される各成分が溶剤に溶解された状態、すなわち溶液状のレジスト組成物という形態で、シリコンウェハーなどの基体上に、スピンドルコートィングなどの常法に従って塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度などを有し、溶剤が蒸発した後に均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分野で一般に用いられている溶剤が使用しうる。

【0041】

例えば、エチルセロソルプアセテート、メチルセロソルプアセテート又はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類；ジエチレングリコールジメチルエーテルのようなエーテル類；乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル又はビルピン酸エチルのようなエステル類；アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘptaノン又はシクロヘキサンのようケトン類；γ-アブチロラクトンのような環状エステル類などを挙げることができる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0042】

基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、バターニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応を促進するための加熱処理を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液である。これができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

【0043】

今回開示された実施の形態は、すべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は、上記した説明ではなくて、特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【0044】

【実施例】

次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中にある部は、特記しないかぎり重量基準である。また、重量平均分子量及び分散度は、ポリスチレンを標準品として、ケルバーミューションクロマトグラフィーにより求めた値である。

【0045】

樹脂合成例

樹脂A1

旭硝子株式会社より入手したメトキシメチル化率30%の樹脂#010730を用いた。

10

20

30

40

50

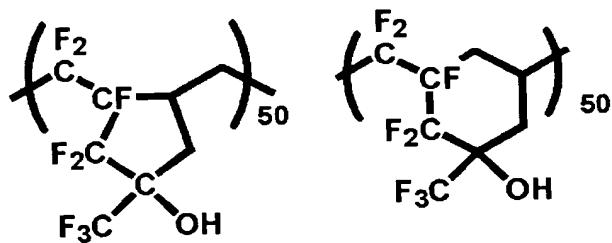
(21)

JP 2004 4561 A 2004. 1. 8

樹脂 A 2 の合成例

(2) 旭硝子株式会社より入手した下記の構造単位を有する樹脂 A-1 (#011115-2) の部分 EOM (エトキシメチル) 化 (保護率 81% 品)

フラスコに、A-1 (重量平均分子量は約 49000) を 1.5g とメチルイソアツルケトン 1.5g を加えて溶解し、ジイソアロヒルエチルアミン 1.25g を加えた。その後エトキシメチルクロライド 0.76g を滴下し、室温で 9 時間反応させたあと、さらにジイソアロヒルエチルアミン 0.62g を仕込み、エトキシメチルクロライド 0.88g を滴下し、室温で 9 時間反応させた。反応後、適当量のメチルイソアツルケトンを加え、イオン交換水で洗浄を繰り返した。有機層を濃縮後、適量のアセトンで希釈し、水 91g、メタノール 61g の混合液中に滴下し、樹脂を析出させた。ろ過後、固体を真空乾燥して 1.10g の樹脂を得た。重量平均分子量は約 45000 であり、エトキシメチル化率は、核磁気共鳴 (¹H-NMR) 分光計により、約 81% であった。



10

20

A-1

【0046】

樹脂 A 3 の合成例

旭硝子株式会社より入手した A-1 (#011115-2) の部分 EOM (エトキシメチル) 化 (保護率 24% 品)

四つロフラスコに、A-1 を 2.1g とメチルイソアツルケトン 2.1g を加えて溶解し、ジイソアロヒルエチルアミン 0.86g を加えた。その後エトキシメチルクロライド 0.52g を滴下し、室温で 18 時間反応させたあと、さらにジイソアロヒルエチルアミン 0.86g を加えて、エトキシメチルクロライド 0.52g を滴下し、室温で 6 時間反応させた。反応後、適当量のメチルイソアツルケトンを加え、イオン交換水で洗浄を繰り返した。有機層を濃縮後、適量のアセトンで希釈し、水 126g、メタノール 84g の混合液中に滴下し、樹脂を析出させた。ろ過後、固体を真空乾燥して 1.9g の樹脂を得た。重量平均分子量は約 42000 であり、エトキシメチル化率は、核磁気共鳴 (¹H-NMR) 分光計により、約 24% であった。

30

【0047】

樹脂 A 4 の合成例

旭硝子株式会社より入手した A-1 (#011115-2) の部分 EOM (エトキシメチル) 化 (保護率 26% 品)

四つロフラスコに、A-1 を 2.5g と N,N-ジメチルホルムアミド 2.5g を加えて溶解し、ジイソアロヒルエチルアミン 0.82g を加えた。その後エトキシメチルクロライド 0.50g を滴下し、室温で 6 時間反応させた。その後、さらにジイソアロヒルエチルアミン 0.51g を加えた後、エトキシメチルクロライド 0.31g を滴下し、室温で 2 時間反応させた。反応後、適当量のメチルイソアツルケトンを加え、イオン交換水で洗浄を繰り返した。有機層を濃縮後、適量のアセトンで希釈し、水 100g、メタノール 150g の混合液中に滴下し、樹脂を析出させた。ろ過後、固体を真空乾燥して 2.26g の樹脂を得た。重量平均分子量は約 52000 であり、エトキシメチル化率は、核磁気共鳴 (¹H-NMR) 分光計により、約 26% であった。

40

【0048】

樹脂 A 5 の合成例

旭硝子株式会社より入手した A-2 (#011115-1) の部分 EOM (エトキシメチル) 化 (保護率 50% 品)

50

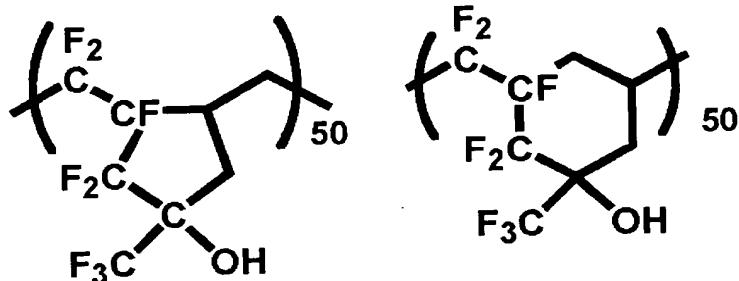
(22)

JP 2004 4561 A 2004. 1. 8

ル) 化 (保護率 26% 品)

四つロフラスコに、下記の構造単位を有する A-2 (重量平均分子量は約 22000) を 2.5 g と N,N-ジメチルホルムアミド 25 g を加えて溶解し、ジイソアロビルエチルアミン 1.35 g を加えた。その後エトキシメチルクロライド 0.83 g を滴下し、室温で 6.5 時間反応させた。反応後、適当量のメチルイソブチルケトンを加え、イオン交換水で洗浄を繰返した。有機層を濃縮後、適量のアセトンで希釈し、水 100 g、メタノール 150 g の混合液中に滴下し、樹脂を析出させた。ろ過後、固体を真空乾燥して 2.8 g の樹脂を得た。重量平均分子量は約 23000 であり、エトキシメチル化率は、核磁気共鳴 (¹H-NMR) 分光計により、約 26% であった。

10



A-2

20

【0049】

樹脂 A-6 の合成例

旭硝子株式会社より入手した A-1 (#011115-2) の部分 EOM (エトキシメチル) 化 (保護率 35% 品)

四つロフラスコに、A-1 を 2.5 g とメチルイソブチルケトン 25 g を加えて溶解し、ジイソアロビルエチルアミン 2.33 g を加えた。その後エトキシメチルクロライド 1.42 g を滴下し、室温で 2.5 時間反応させた。反応後、イオン交換水で洗浄を繰返した。有機層を濃縮後、適量のアセトンで希釈し、水 100 g、メタノール 150 g の混合液中に滴下し、樹脂を析出させた。ろ過後、固体を真空乾燥して 2.45 g の樹脂を得た。重量平均分子量は約 54000 であり、エトキシメチル化率は、核磁気共鳴 (¹H-NMR) 分光計により、約 35% であった。

30

【0050】

樹脂 A-7 の合成例

旭硝子株式会社より入手した A-1 (#011115-2) の部分 EOM (エトキシメチル) 化 (保護率 21% 品)

四つロフラスコに、A-1 を 2.5 g と N,N-ジメチルホルムアミド 25 g を加えて溶解した。ヨウ化カリウム 0.39 g を加えて溶解した後、炭酸カリウム (無水) 1.80 g を加えた。その後エトキシメチルクロライド 0.18 g を滴下し、室温で 4.5 時間反応させた。その後、さらにエトキシメチルクロライド 0.08 g を滴下し、室温で 6 時間反応させた。反応後、適当量のメチルイソブチルケトンを加え、イオン交換水で洗浄を繰返した。有機層を濃縮後、適量のアセトンで希釈し、水 100 g、メタノール 150 g の混合液中に滴下し、樹脂を析出させた。ろ過後、固体を真空乾燥して 2.15 g の樹脂を得た。重量平均分子量は約 57000 であり、エトキシメチル化率は、核磁気共鳴 (¹H-NMR) 分光計により、約 21% であった。

40

【0051】

樹脂合成例 9：樹脂 AX の合成例

(メタクリル酸 2-エチル-2-アグマンチル / メタクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アグマンチル / α-メタクリロイロキシ-γ-アプロラクトン共重合体 (樹脂 AX) の合成)

メタクリル酸 2-エチル-2-アグマンチル、アクリル酸 3-ヒドロキシ-1-アグマンチル及び α-メタクリロイロキシ-γ-アプロラクトンを 2 : 1 : 1 のモル比 (20.0 g : 8.9 g : 6.8 g) で仕込み、全モノマーの 2 重量倍のメチルイソブチルケトンを 50

(28)

JP 2004 4561 A 2004. 1. 8

加えて溶液とした。そこに、開始剤としてアソビスイソブチロニトリルを全モノマー量に對して2モル%添加し、85℃に昇温して約5時間した。反応マスを冷却した後、大量のヘアタンに注いで沈澱させる操作を3回行い精製した。その結果、重量平均分子量が約8000の共重合体を收率60%で得た。これを樹脂AXとする。

【0052】

実施例及び比較例

表1に示される種類の樹脂を10部と下表に示す光酸発生剤とケンチャーチの組み合わせで、アロビレンクリコールモノメチルエーテルアセテート/アープチロラクトン=95/5に溶解し、さらに孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで過して、レジスト液を調製した。

10

【0053】

光酸発生剤

- A パーフルオロオクタンスルホネート
- B パーフルオロメタンスルホネート
- C トリ(パトリル)スルホニウム トリフルオロメタンスルホネート
- D (オキシジ-4,1-フェニレン)ビスジフェニルスルホニウム ビス(パーフルオロオクタンスルホナート)
- E トリフェニルスルホニウム (アダマンタン-1-イルメチル)オキシカルボニルジフルオロメタンスルホナート
- F 2,6-ジイソプロピルアニリン
- G テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイド

20

ケンチャー

とする。

【0054】

【表1】

例番号	樹脂	光酸発生剤	ケンチャー
(10部)	(部数は表中に記載)	(0.0075部)	
実施例1	A1	B(0.11部)	F
実施例2	A1	B(0.11部)	G
実施例3	A2	B(0.11部)	F
実施例4	A2	B(0.11部)	G
実施例5	A2	A(0.20部)	F
実施例6	A2	A(0.20部)	G
実施例7	A3	B(0.11部)	F
実施例8	A3	B(0.11部)	G
実施例9	A4	B(0.11部)	G
実施例10	A4	C(0.13部)	G
実施例11	A5	B(0.11部)	G
実施例12	A6	B(0.11部)	G
実施例13	A7	B(0.11部)	G
実施例14	A7	C(0.13部)	G
比較例1	AX	B(0.11部)	F
比較例2	AX	A(0.20部)	F

30

【0055】

感度・解像度の特性

Brewer社製の有機反射防止膜用組成物である「DUV-30J-14」を塗布して215℃、60秒の条件でペークすることによって厚さ1600Åの有機反射防止膜を形

40

50

(24)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

成させたシリコンウェハーに、上で調製したレジスト液を乾燥後の膜厚が $0.19\text{ }\mu\text{m}$ となるようにスピンコートした。レジスト液塗布後は、ダイレクトホットフレート上にて、実施例1～14は、 110°C 60秒の条件で、比較例1、2は、 130°C 60秒の条件で60秒間アリペークした。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、AトFエキシマス

テッパー〔(株)ニコン製の「NSR A/F」、NA=0.55、 $\sigma=0.6$ 〕を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。

露光後は、ホットフレート上にて実施例1～14は、 110°C 60秒の条件で、比較例1、2は、 130°C 60秒間ポストエキスポジヤーペークを行い、さらに2.38重量%

テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。有機反射防止膜基板上のもので現像後のラインアンドスペースパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、以下の方法で実効感度、解像度を調べて、その結果を表2、4に示した。

【0056】

実効感度： $0.18\text{ }\mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターンが1:1となる露光量で表示した。

解像度：実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

アロファイルT/B： $0.18\text{ }\mu\text{m}$ のライン断面の上辺の長さ(Tと示す)と底辺(Bと示す)の長さの比で表示した。1に近いほどアロファイルが良好であることを示す。

【0057】

一方、フッ化マグネシウムウェハーに、先に調製したレジスト液及び樹脂のみをアロビレンクリコールモノメチルエーテルアセテート溶媒に溶解した液を乾燥後の膜厚が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ となるよう塗布し、 110°C 、60秒の条件で、ダイレクトホットフレート上にてアリペークして、レジスト膜を形成させた。こうして形成されたレジスト膜の波長 157 nm における透過率を、真空紫外分光器(日本分光製 VUV-200)用いて測定し、表2、4に示す結果を得た。

【0058】

【表2】

10

20

(25)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

例 No.	実効感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	T/B	157nm透過率 (%)
実施例 1	1.8	0.16	1.2	86
実施例 2	2.4	0.17	1.4	87
実施例 3	1.6	0.18	1.0	86
実施例 4	1.6	0.18	1.2	88
実施例 5	膜抜けせず			90
実施例 6	膜抜けせず			90
実施例 7	1.6	0.15	0.21	90
実施例 8	1.8	0.15	0.92	89
実施例 9	2.4	0.17	1.2	91
実施例 10	3.0	0.18	1.3	90
実施例 11	4.0	0.17	1.0	90
実施例 12	1.9	0.18	1.1	90
実施例 13	4.0	0.17	0.9	90
実施例 14	3.1	0.16	1.1	90
比較例 1	1.8	0.17	0.89	22
比較例 2	1.9	0.15	0.93	21

【0059】

【表3】

例番号	樹脂	光酸発生剤	クエンチャ-
(10部)	(部数は表中に記載)	(部数は表中に記載)	
実施例 15	A4	B(0.38部)	G(0.0075部)
実施例 16	A4	B(0.55部)	G(0.0075部)
実施例 17	A4	B(0.77部)	G(0.0075部)
実施例 18	A4	B(0.99部)	G(0.0075部)
実施例 19	A4	A(1.40部)	G(0.0075部)
実施例 20	A4	A(2.00部)	G(0.0075部)
実施例 21	A1	D(0.67部)	G(0.0075部)
実施例 22	A1	E(0.51部)	G(0.0075部)
比較例 3	A4	B(0.11部)	G(0.0075部)
比較例 4	A4	A(0.20部)	G(0.0075部)

【0060】

(26)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

F₂ 露光における感度特性

Brewer社製の有機反射防止膜用組成物である「DUV-30J-14」を塗布して215℃、60秒の条件でペークすることによって厚さ1600Åの有機反射防止膜を形成させたシリコンウェハーに、上で調製したレジスト液を乾燥後の膜厚が0.18μmとなるようにスピンドルコートした。レジスト液塗布後は、ダイレクトホットフレート上にて、110℃60秒の条件でアリペークした。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、簡易型F₂エキシマレーザー露光機〔リソテックジャパン(株)から入手した「VUVE-S-4500」〕を用い、露光量を段階的に変化させてオーフンフレーム露光した。露光後は、ホットフレート上にて110℃60秒間ポストエキスボジャーべークを行い、さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。

現像後の露光量に対する残膜厚をラムダエース膜厚測定計(大日本スクリーン製造(株)社製)にて測定し、レジストが膜抜けする(残膜厚が0となる)最少露光量(感度)を求め、表4の結果を得た。

【0061】

【表4】

例 No.	実効感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	F2露光感度 (mJ/cm ²)	157nm透過率 (%)
実施例15	8	0.16	8.5	88
実施例16	7	0.15	6.0	84
実施例17	4	0.17	4.0	79
実施例18	2	0.17	3.0	79
実施例19	7	0.15	5.5	75
実施例20	7	0.14	4.5	70
実施例21	21	0.16	8	82
実施例22	11	0.17	5	79
比較例3	24	0.17	>15	91
比較例4		膜抜けせず		90

10

20

30

40

【0062】

表2または4から明らかなように、実施例のレジストは、157nmの波長に高い透過率を示すとともに性能のバランスに優れる。また、表2から明らかなように、実施例のレジストは請求項13に示す式(VI)の構造を有する化合物をケンチャーとして用いることで、さらに解像度、アロフイルが向上する。そして、表4に示すとおり、酸発生剤含量を増やすことで、F₂露光において高感度化し得る。また、実施例21、22に示すような光酸発生材を用いた場合においても157nmの波長に高い透過率を有しF₂露光において高感度化し得る。

【0063】

【発明の効果】

50

(27)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

本発明の化学増幅型ポジ型レジスト組成物は、157nmの波長に高い透過率を示すとともに性能のバランスに優れる。したがって、この組成物は、F₂レーザー用レジストとして優れた性能を発揮することができる。

(28)

JP 2004 4561 A 2004.1.8

フロントページの続き

(72)発明者 橋本 和彦

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AB16 AC04 AC08 AD03 BE07 BE10 BG00 CB08
CB41 CB45 CC20 FA17
4J032 CA36 CB01 CB04 CF03
4J100 AR04R AR11P AR11Q BA03Q BA04P BA06P BA15P BB07P BB07Q BB07R
BB18P BB18Q CA01 CA04 CA05 JA38